

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

先行技術  
明細書記載文献

(11)Publication number : 2002-338354  
(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.CI. C04B 35/495  
C23C 14/34  
H04N 5/72

(21)Application number : 2001-149144 (71)Applicant : KYOCERA CORP  
(22)Date of filing : 18.05.2001 (72)Inventor : SAITO WATARU

**(54) NIOBIUM OXIDE SINTERED COMPACT, ITS MANUFACTURING METHOD AND SPUTTERING TARGET USING THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a niobium oxide sintered compact which is dense, is excellent in mechanical strength and can be suitably used as a sputtering target, in particular.

**SOLUTION:** In the niobium oxide sintered compact, content of niobium oxide is  $\geq 99.9$  wt.%, relative density is  $\geq 90\%$  and average crystal grain size is 5 to 20  $\mu\text{m}$ .

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-338354

(P2002-338354A)

(43)公開日 平成14年11月27日(2002.11.27)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
 C 04 B 35/495  
 C 23 C 14/34  
 H 04 N 5/72

識別記号

F I  
 C 23 C 14/34  
 H 04 N 5/72  
 C 04 B 35/00

テマコト<sup>8</sup>(参考)  
 A 4 G 0 3 0  
 A 4 K 0 2 9  
 J 5 C 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願2001-149144(P2001-149144)

(71)出願人 000006633  
 京セラ株式会社  
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(22)出願日 平成13年5月18日(2001.5.18)

(72)発明者 斎藤 涉  
 滋賀県蒲生郡蒲生町川合10番地の1 京セラ株式会社滋賀蒲生工場内  
 Fターム(参考) 4G030 AA20 BA01 CA04 GA11 GA29  
 4K029 BC08 CA05 DC05 DC09  
 5C058 DA01

(54)【発明の名称】 酸化ニオブ焼結体とその製造方法及びこれを用いたスパッタリングターゲット

## (57)【要約】

【課題】破損が発生しやすく、相対密度が小さい。  
 【解決手段】酸化ニオブ含有量が99.9重量%以上、相対密度が90%以上及び平均結晶粒子径が5~20μmとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化ニオブ含有量が99.9重量%以上、相対密度が90%以上及び平均結晶粒径が5~20μmであることを特徴とする酸化ニオブ焼結体。

【請求項2】表面抵抗値が50Ω以下であることを特徴とする請求項1記載の酸化ニオブ焼結体。

【請求項3】純度が99.9重量%以上、比表面積が5.0m<sup>2</sup>/g以上、酸化ニオブ粉末を850~1350°Cで仮焼し、比表面積を0.5~6.4m<sup>2</sup>/gとした後、所定形状に成形し、得られた成形体を大気雰囲気中で1250~1520°Cで焼成する工程から成ることを特徴とする酸化ニオブ焼結体の製造方法。

【請求項4】前記焼成工程後、さらにHIP処理を施すことを特徴とする請求項3に記載の酸化ニオブ焼結体の製造方法。

【請求項5】請求項1又は2に記載の酸化ニオブ焼結体からなるスパッタリングターゲット。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面ブラウン管テレビ画面、プラズマディスプレイ画面、携帯電話等の液晶画面に用いられる高屈折率反射防止膜をスパッタリング法にて形成する際のスパッタリングターゲット等に使用される酸化ニオブ焼結体とその製造方法及びそれを用いたスパッタリングターゲットに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、基板上に薄膜を成膜する方法として、プラズマ中で生成したイオン流をターゲットに照射し、ターゲットの表面から原子をはじき出してスパッタ粒子を基板上に堆積させ、薄膜を成膜するスパッタリング法が用いられている。

【0003】かかるスパッタリング法は、基板に対する密着性が高く、高融点物質等の被膜の組成制御が容易であることから、一部に透明導電膜や金属、導電性セラミックス等の導電性や熱線反射等の各種機能を有する膜を成膜することによって、帯電防止や熱線反射、電磁波カット等の機能をもたせた多層膜系の反射防止コート、反射増加コート等多分野に用いられている。

【0004】これら多層膜の分光特性は、各層の屈折率nと膜厚をパラメータとして光学的設計され、高屈折率膜と低屈折率膜を組み合わせて用いられ、これらの膜を建築用ガラス、自動車用ガラス、フラットディスプレイ等の大面積の基板に成膜する際には前記スパッタリング法の中でも、特に直流放電を利用したDCスパッタリング法が最適である。

【0005】一般に、前記高屈折率膜をDCスパッタリング法で成膜する場合、導電性を有する金属質ターゲットを酸素雰囲気中でスパッタリングする、いわゆる反応性スパッタリングが用いられている。

【0006】しかし、この金属質ターゲットを用いた方

法では酸素分圧の変化によって成膜速度がきわめて遅いことから、生産効率が悪く、コストが高くなるという問題を有していた。また、酸化物セラミックスの焼結体をターゲットに用いる方法もあるが、一般に酸化物セラミックスは導電性を有しておらず、DCスパッタリング法に用いることは困難であった。

【0007】そこで、上述の問題点を解決するため高屈折率膜として酸化ニオブ粉末にホットプレス処理を施すことによって導電性を持たせ、DCスパッタリング法が可能な導電性の酸化ニオブ焼結体から成るスパッタリングターゲットが提案されている（国際公開番号WO97/08359号公報参照）。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の導電性を有する酸化ニオブ焼結体から成るスパッタリングターゲットは、ホットプレスによって作製されているため、該ホットプレスは加圧方向が一軸方向のみであるため、大面積や複雑な形状の成形体を得ることが困難であり、コストが非常に高くなるという欠点を有している。

20

【0009】また、前記ホットプレスは不活性ガス雰囲気中で行われるため、大面積の成形体を得る場合、充填する不活性ガス量が増加し製造コストが高くなるという欠点を有しており、また、酸化ニオブ焼結体の相対密度が90%程度と低いことから、スパッタリングターゲットとして用いた際、安定した放電が得られにくく、亀裂や破損が生じやすく長期間の使用に供することができないという欠点を有していた。また、スパッタリング中にパーティクルといったごみの発生率が高くなり生産性が低下するという欠点を有していた。

30

【0010】そこで、本発明は上述の欠点に鑑み案出されたものであって、その目的は緻密で機械的強度が優れ、特にスパッタリングターゲットとして好適に使用し得る酸化ニオブ焼結体を提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、酸化ニオブ含有量が99.9重量%以上、相対密度が90%以上及び平均結晶粒径が5~20μmであることを特徴とするものである。

40

【0012】また、本発明は、表面抵抗値が50Ω以下であることを特徴とするものである。

【0013】さらに、本発明は、純度が99.9重量%以上、比表面積が5.0m<sup>2</sup>/g以上、酸化ニオブ粉末を850~1350°Cで仮焼し、比表面積を0.5~6.4m<sup>2</sup>/gとした後、所定形状に成形し成形体を得、該成形体を大気雰囲気中で1250~1520°Cで焼成する工程から成ることを特徴とするものである。

50

【0014】またさらに、上述の焼成工程後、さらにHIP（熱間静水圧）処理を施すことを特徴とするものである。

ある。

【0015】さらにまた、前記酸化ニオブ焼結体を用いてスパッタリングターゲットを得ることを特徴とするものである。

【0016】本発明の酸化ニオブ焼結体によれば、酸化ニオブ含有量が99.9重量%以上、相対密度が90%以上、及び平均結晶粒径が5~20μmであることから、緻密で、機械的強度が高く、特にスパッタリングターゲットとして用いた際、安定した放電が立ちやすく、亀裂や破損が生じるのを有効に防止でき長期間の使用に供することができる。

【0017】また、本発明の酸化ニオブ焼結体によれば、その表面抵抗値を50Ω以下とすることができるところから、スパッタリングターゲットとして用いた際、安定した放電が可能となる。

【0018】さらに、本発明の酸化ニオブ焼結体は、純度が99.9重量%以上、比表面積が5.0m<sup>2</sup>/g以上の酸化ニオブ粉末を850~1350°Cで仮焼し、比表面積を0.5~6.4m<sup>2</sup>/gとし、成形体を得た後、大気雰囲気中で1250~1520°Cで焼成する工程から成ることから、仮焼工程によって酸化ニオブ粉末の比表面積を0.5~6.4m<sup>2</sup>/gとし、得られる焼結体の相対密度を高いものとするとともに、大面積や複雑な形状も容易に得ることができる。

【0019】またさらに、本発明の酸化ニオブ焼結体によれば、大気雰囲気中で焼成した酸化ニオブ焼結体に非酸化性雰囲気においてHIP処理を施すことによって、酸化ニオブ焼結体の酸素原子とニオブ原子の結合を弱め、部分的に酸素原子を還元することによって、導電性を有する酸化ニオブ焼結体を得ることができることから、高いスパッタレートを有するスパッタリングターゲットとして好適に用いることが可能となる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の酸化ニオブ焼結体は、酸化ニオブ含有量が99.9重量%以上、相対密度が90%以上、平均結晶粒径が5~20μmであり、好ましくは表面抵抗値を50Ω以下とすることで、この酸化ニオブ焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた際、成膜速度が大きく、安定した放電を行うことができる。

【0021】また、本発明の酸化ニオブ焼結体は、その相対密度を90%以上、且つ平均結晶粒径を5~20μmとすることで、緻密で亀裂や損傷の生じ難い焼結体を得ることができ、より好ましくは、相対密度を97%以上、且つ平均結晶粒径を15~18μmとする。この酸化ニオブ焼結体は、特にスパッタリングターゲットとして好適に使用でき、成膜速度が大きく、安定した放電を行ことができる。

【0022】前記酸化ニオブ焼結体の相対密度を90%以上、且つ平均結晶粒径を5~20μmとするには、酸化ニオブ焼結体の出発原料の平均粒径を調整すること、製造工程に出発原料を仮焼し、比表面積を調整する工程

を加えること等によってできる。

【0023】なお、前記酸化ニオブの含有量は、酸化ニオブ焼結体中の不純物をICPもしくは原子吸光法で測定し、その値の合計を100%から差引いた値である。この不純物はタンタル、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、ビスマス、カルシウム、コバルト、クロム、マンガン、マグネシウム、鉛、シリコン、スズ、チタン、バナジウム等を酸化物換算したものであり、また、前記平均結晶粒径は、焼結体表面を鏡面研磨し、エッティングで表面を洗浄した後、SEMにて写真をとり、任意の直線を写真上に引いて直線状にある結晶数を数えることによって算出した。

【0024】さらに、本発明の酸化ニオブ焼結体は、その表面抵抗値が50Ω以下であることが好ましく、酸化ニオブ焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた際、その表面抵抗値が50Ω以下であると安定した放電を行うことができ、表面抵抗値を50Ω以下にするためには、大気雰囲気中で焼成して得られた酸化ニオブ焼結体に、HIP処理(熱間静水圧処理)を施し、酸化ニオブ焼結体(酸素の価数=2.5)に非酸化性雰囲気(アルゴンガス)の圧力を高め、酸素原子とニオブ原子の結合を弱めて還元することによって、酸化ニオブ焼結体中の酸素の価数を2.5未満に減少させることによってできる。

【0025】ここで、本発明の酸化ニオブ焼結体の製造方法を説明する。

【0026】先ず、出発原料として純度99.9重量%以上、平均粒径0.4~50μmで比表面積が5m<sup>2</sup>/g以上の酸化ニオブ粉末を850~1350°Cで仮焼する。

【0027】なお、前記仮焼温度を850~1350°C、としておくと、仮焼後に得られる酸化ニオブ粉末の比表面積を0.5~6.4m<sup>2</sup>/gの範囲とし、得られる酸化ニオブ焼結体の相対密度を高いものとすることができます。前記仮焼温度が850°C未満となると、仮焼後の酸化ニオブ粉末の比表面積が6.4m<sup>2</sup>/gを超え、酸化ニオブ焼結体の相対密度も低下してしまう。一方、1350°Cを超えると、粒成長が進み焼結時の焼結活性が低下し、仮焼後の比表面積も相対密度も低下してしまう。また、前記仮焼温度を1100~1300°Cとすることがより好ましく、仮焼後に得られる酸化ニオブ粉末の比表面積を1.5~5.0m<sup>2</sup>/gとして、得られる酸化ニオブ焼結体の相対密度を97%以上とより高い値にすることができます。

【0028】次いで、仮焼した酸化ニオブ粉末に水、有機系バインダーを添加、混合し、泥漿を得、スプレードライヤにより噴霧乾燥させて造粒体を得る。

【0029】その後、得られた造粒体を金型成形、冷間静水圧プレス等の成形法によって所定の形状に成形し、成形体を得る。なお、焼成後の酸化ニオブ焼結体の相対

密度を90%以上とするため、成形圧は0.8ton/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは1.0ton/cm<sup>2</sup>以上とする。

【0030】そして、得られた成形体を大気雰囲気、大気圧雰囲気中で約1250~1520°Cの温度で1~5時間焼成する。前記焼成温度を1250~1520°Cの温度で1~5時間とすると、酸化ニオブ焼結体全体に焼結が進み、酸化ニオブ焼結体の平均結晶粒径を5~20μm、相対密度を90%以上とでき、さらには前記焼成温度を1380~1500°Cとすることで得られる酸化ニオブ焼結体の平均結晶粒径を15~18μmとし、相対密度を97%以上のより緻密な焼結体を得ることができる。

【0031】さらに、得られた酸化ニオブ焼結体にHIP処理を施すことによって導電性を有する酸化ニオブ焼結体を得ることができる。前記HIP処理の条件としては、アルゴンガス等の非酸化性雰囲気中で1500~2500気圧、焼成温度を1100~1300°Cとしておくことが好ましい。前記酸化ニオブ焼結体（酸素の価数=2.5）を上述の条件でHIP処理を行うことによって、酸化ニオブ焼結体（酸素の価数=2.5）に非酸化性雰囲気（アルゴンガス）の圧力を高め、酸素原子とニオブ原子の結合を弱めて還元することによって、酸化ニオブ焼結体中の酸素の価数が2.5未満に減少し、表面抵抗値が50Ω以下の導電性を有する焼結体を得ることができる。

【0032】こうして得られた酸化ニオブ焼結体は、酸化ニオブの含有量が99.9重量%以上、相対密度が90%以上、平均結晶粒径が5~20μmと緻密で機械的強度の高くすることができ、さらに得られた酸化ニオブ焼結体にHIP処理を施すことによって、表面抵抗値が50Ω以下の導電性を有し、特に、スパッタリングターゲットとして好適に使用できる。

【0033】また、前記酸化ニオブ焼結体は、上述のように大気雰囲気中で焼成して得られることから、大面積

や複雑な形状のスパッタリングターゲットを容易に得ることができるとともに、安定した放電が得られ、亀裂や破損が生じ難く長期間の使用に供することができる。さらに、酸化ニオブの含有量が99.9重量%以上であることから、スパッタリング中にパーティクルといったごみが発生するのを効果的に防止できる。

【0034】なお、本発明の酸化ニオブ焼結体及びスパッタリングターゲットは上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲であれば、10種々の変更は可能である。

【0035】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。

【0036】先ず、純度99.9重量%、平均粒径0.5μm、比表面積6.5m<sup>2</sup>/gの酸化ニオブ粉末を、純度96重量%以上の高純度アルミナ匣鉢に詰めた後、表1に示す如く850~1350°Cにて仮焼し、得られた仮焼粉末に水及び有機系バインダーを添加、混合し、スラリーを作成した後、該スラリーを300°Cにて噴霧乾燥して得た造粒体を成形し、脱脂行程を経て表1に示す如く1250~1520°Cにて焼成した。得られた焼結体を直径60mm、厚み5mmとなるように研削し、酸化ニオブ焼結体の試料を得た。

【0037】上述のように得られた各試料の相対密度をアルキメデス法によって測定し、また平均結晶粒径を測定するため、焼結体表面を鏡面研磨し、エッティングで表面を洗浄しSEMにて写真をとり、任意の対角線を写真上に引き、対角線上の結晶を数え、対角線の長さを結晶数で割ることによって平均結晶粒径を算出した。

【0038】さらに、得られた試料に焼成温度1200°C、アルゴンガス雰囲気中にて、圧力2000気圧の条件にてHIP処理を施し、表面抵抗値を4端子法にて測定した。

【0039】結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

試料 No.	純度 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均 粒径 (μm)	仮焼温度 (°C)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	焼成温度 (°C)	相対 密度 (%)	平均結晶 粒径 (μm)	HIP 処理	表面 抵抗値 (Ω)
1	99.9	6.5	0.5	850	6.4	1380	92.1	5	—	
2	99.9	6.5	0.5	900	6	1250	95.2	6	—	
3	99.9	6.5	0.5	1000	5.6	1380	98	15	—	
4	99.9	6.5	0.5	1100	5	1380	99.4	15	○	15
5	99.9	6.5	0.5	1200	1.4	1380	97.5	18	—	
6	99.9	6.5	0.5	1300	1.1	1380	97.2	18	—	
7	99.9	6.5	0.5	1350	0.5	1380	96	18	—	
8	99.9	6.5	0.5	1100	5	1250	92.2	5	—	
9	99.9	6.5	0.5	1100	5	1300	95.4	6	○	44
10	99.9	6.5	0.5	1100	5	1350	95.5	11	○	20
11	99.9	6.5	0.5	1100	5	1380	99.4	15	○	15
12	99.9	6.5	0.5	1100	5	1520	98.2	18	—	
*13	89.9	6.5	0.5	—	6.5	1380	79.2	2	—	
*14	99.9	5.5	0.5	—	5.5	1380	86	3	—	

\*印は本発明の請求範囲外の試料を示す。

【0041】表1から明らかなように、本発明の試料(No. 1~12)は、仮焼を施すことによって平均結晶粒径が5~20μmとなり、相対密度が92%以上と高くなることが判った。

【0042】特に、仮焼温度を1100~1300°Cとし、焼成温度を1380~1520°Cとした試料(No. 3~6, No. 11, 12)は、平均結晶粒径が15~18μmとなり、相対密度が97%以上とより向上していることが判った。また、HIP処理を施した試料(No. 4, 9~11)は、表面抵抗値が44Ω以下となり導電性を有していることが判った。これに対し、本発明の請求範囲外の試料(No. 13, 14)は、平均結晶粒径が3μm以下と小さく、相対密度が86%以下と低下していることが判った。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明の酸化ニオブ焼結体によれば、酸化ニオブ含有量が99.9重量%以上、相対密度が90%以上、及び平均結晶粒径が5~20μmであることから、緻密で、機械的強度が高く、特にスパッタリングターゲットとして用いた際、放電が立ちやすく、亀裂や破損が生じるのを有効に防止でき、長期間の使用に供することができる。

【0044】また、本発明の酸化ニオブ焼結体によれば、その表面抵抗値を5.0Ω以下とすることができるこ20とから、スパッタリングターゲットとして用いた際、安定した放電が可能となる。

【0045】さらに、本発明の酸化ニオブ焼結体は、純度が99.9重量%以上、比表面積が5.0m<sup>2</sup>/g以上の酸化ニオブ粉末を1100~1350°Cで仮焼し、比表面積を0.5~5.0m<sup>2</sup>/gとし、成形体を得た後、大気雰囲気中で1300~1520°Cで焼成する工程から成ることから、仮焼工程によって酸化ニオブ粉末の比表面積を0.5~5.0m<sup>2</sup>/gとし、得られる焼結体の相対密度を高いものとするとともに、大面積や複雑30な形状も容易に得ることができる。

【0046】またさらに、本発明の酸化ニオブ焼結体によれば、大気雰囲気中で焼成した酸化ニオブ焼結体に非酸化性雰囲気においてHIP処理を施すことによって、酸化ニオブ焼結体の酸素原子とニオブ原子の結合を弱め、部分的に酸素原子を還元することによって、導電性を有する酸化ニオブ焼結体を得ることができることから、高いスパッタレートを有するスパッタリングターゲットとして好適に用いることが可能となる。